

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 7 月 7 日 (07.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/061473 A1(51) 国際特許分類: C07D 301/28, 303/27, C08G
59/04, 59/50, C08J 5/24 // C08L 63/00日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所
日立研究所内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019186

(74) 代理人: 河宮 治, 外(KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒
5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号
IMPビル青山特許事務所 Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 22 日 (22.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

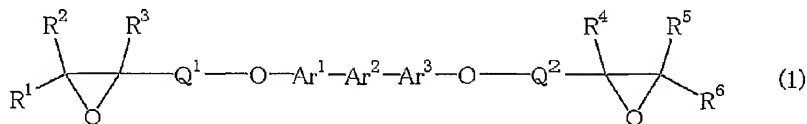
(30) 優先権データ:
特願 2003-426610
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003) JP(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化
学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,
LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁
目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP). 株式会社日立製作所 (HI-
TACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の
内一丁目 6 番 6 号 Tokyo (JP).(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 慎哉
(TANAKA, Shinya) [JP/JP]; 〒5630103 大阪府豊能
郡豊能町東ときわ台 4-1 1-7 Osaka (JP). 竹澤
由高 (TAKEZAWA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒3191292 茨
城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日
立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). ▲高▼橋 裕之
(TAKAHASHI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EPOXY COMPOUNDS AND CURED EPOXY RESINS OBTAINED BY CURING THE COMPOUNDS

(54) 発明の名称: エポキシ化合物および該エポキシ化合物を硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物

(57) Abstract: Novel epoxy compounds represented by the general formula (1) which are useful as the raw material of cured epoxy resins exhibiting liquid crystallinity; a process for the production thereof; and compositions containing the compounds: (1) wherein Ar¹, Ar² and Ar³ are each optionally substituted phenylene, cyclohexanyl or the like; R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶ are each hydrogen or alkyl of 1 to 18 carbon atoms; and Q¹ and Q² are each alkylene of 1 to 9 carbon atoms or the like.

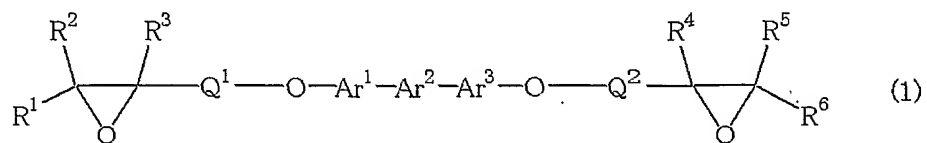
[続葉有]

WO 2005/061473 A1



(57) 要約:

式 (1)



(式中、Ar¹、Ar²およびAr³は、各々、置換可能なフェニレン基、シクロヘキサニル基等、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、各々、水素または炭素数1～18のアルキル、Q¹およびQ²は、各々、炭素数1～9のアルキレン等である。)で示される、液晶性を示すエポキシ樹脂硬化物の原料となり得る新規なエポキシ化合物、その製造方法、それを含有する組成物。

明 細 書

エポキシ化合物および該エポキシ化合物を硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物

技術分野

[0001] 本発明はエポキシ化合物および該エポキシ化合物を硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物に関する。

背景技術

[0002] メソゲン基を有するエポキシ化合物を、例えばジアミン化合物等の硬化剤を用いて硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物は、液晶性を示すことが知られている(例えば特許文献1参照。)。しかしながら、かかるエポキシ化合物は、熔融温度が高いため、例えばジアミノジフェニルメタン等の硬化剤を用いて、硬化温度以下で熔融混合して硬化させることは困難であった。

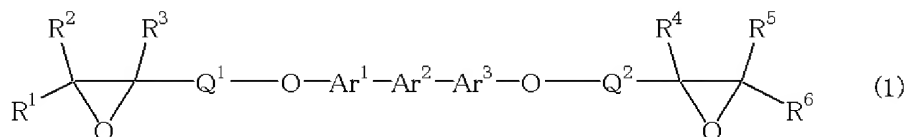
[0003] 特許文献1:特開平9-118673号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

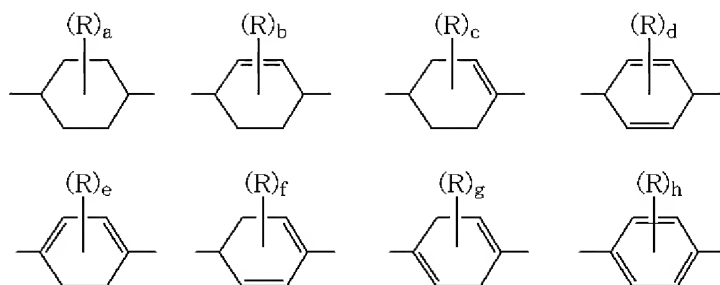
[0004] このような状況のもと、本発明者らは、液晶性を示すエポキシ樹脂硬化物の原料となり得る新規なエポキシ化合物であつて、より熔融温度の低いエポキシ化合物を開発すべく鋭意検討したところ、下記式(1)

[化1]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 はそれぞれ同一または相異なつて、下記

[化2]



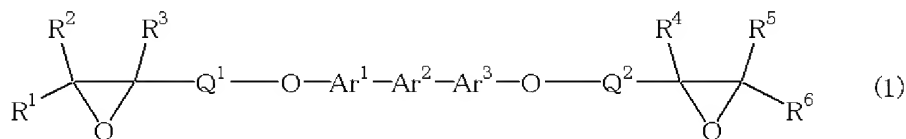
で示されるいずれかの二価基を表わし、 m は1～9の整数を表わす。ここで、 R は水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表わし、 a は1～8の整数を、 b 、 e および g は1～6の整数を、 c は1～7の整数を、 d および h は1～4の整数を、 f は1～5の整数をそれぞれ表わす。また、上記二価基において、 R が複数のとき、すべての R が同一の基を表わしてもよいし、異なる基を表わしてもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表わす。 Q^1 および Q^2 はそれぞれ同一または相異なって、炭素数1～9の直鎖状アルキレン基を表わし、該直鎖状アルキレン基を構成するメチレン基は、炭素数1～18のアルキル基で置換されていてもよく、また、該メチレン基の間に—O—または—N(R^7)—が挿入されていてもよい。ここで、 R^7 は、水素原子もしくは炭素数1～18のアルキル基を表わす。)

で示されるエポキシ化合物が、熔融温度が低く、また、該エポキシ化合物を硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物が液晶性を示すことを見出し、本発明に至った。

課題を解決するための手段

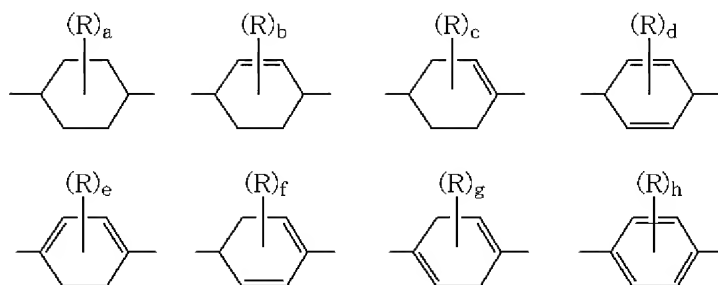
[0005] すなわち、本発明は、式(1)

[化3]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 はそれぞれ同一または相異なって、下記

[化4]



で示されるいずれかの二価基を表わし、 m は1～9の整数を表わす。ここで、 R は水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表わし、 a は1～8の整数を、 b 、 e および g は1～6の整数を、 c は1～7の整数を、 d および h は1～4の整数を、 f は1～5の整数をそれぞれ表わす。また、上記二価基において、 R が複数のとき、すべての R が同一の基を表わしてもよいし、異なる基を表わしてもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表わす。 Q^1 および Q^2 はそれぞれ同一または相異なって、炭素数1～9の直鎖状アルキレン基を表わし、該直鎖状アルキレン基を構成するメチレン基は、炭素数1～18のアルキル基で置換されていてもよく、また、該メチレン基の間に $-O-$ または $-N(R^7)-$ が挿入されていてもよい。ここで、 R^7 は、水素原子もしくは炭素数1～18のアルキル基を表わす。)

で示されるエポキシ化合物および該エポキシ化合物を硬化剤を用いて硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物を提供するものである。

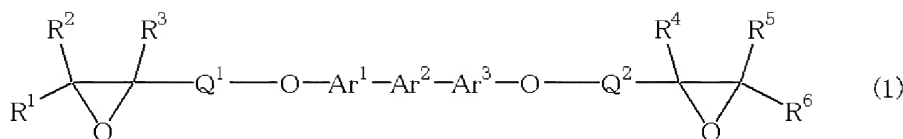
発明の効果

[0006] 本発明のエポキシ化合物は溶融温度が低く、硬化温度以下で、硬化剤と溶融混合が可能となり、また該エポキシ化合物を、硬化剤を用いて硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物は、液晶性を示すだけでなく、高い熱伝導率を有するため、例えばプリント配線基板等の高い熱放散性を要求される絶縁材料としても有用である。

発明を実施するための最良の形態

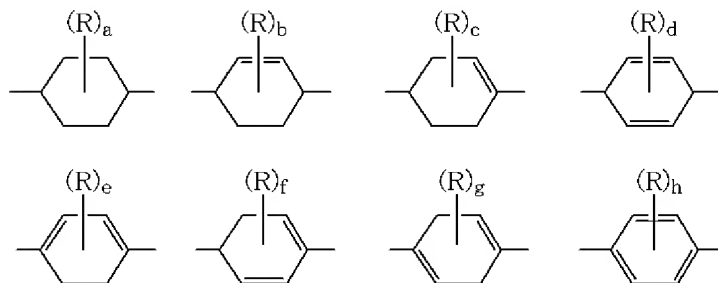
[0007] 本発明の下記式(1)

[化5]



で示されるエポキシ化合物(以下、エポキシ化合物(1)と略記する。)の式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 はそれぞれ同一または相異なって、下記

[化6]



で示されるいずれかの二価基を表わす。ここで、Rは水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表わし、aは1～8の整数を、b、cおよびgは1～6の整数を、dおよびhは1～4の整数を、fは1～5の整数をそれぞれ表わす。また、上記二価基において、Rが複数のとき、すべてのRが同一の基を表わしてもよいし、異なる基を表わしてもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表わす。 Q^1 および Q^2 はそれぞれ同一または相異なって、炭素数1～9の直鎖状アルキレン基を表わし、該直鎖状アルキレン基を構成するメチレン基は、炭素数1～18のアルキル基で置換されていてもよく、また、該メチレン基の間に $-\text{O}-$ または $-\text{N}(\text{R}^7)-$ が挿入されていてもよい。ここで、 R^7 は、水素原子もしくは炭素数1～18のアルキル基を表わす。

[0008] 炭素数1～18のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、イソオクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ペンタデシル基、n-オクタデシル基等の直鎖状もしくは分枝鎖状の炭素数1～18のアルキル基が挙げられる。

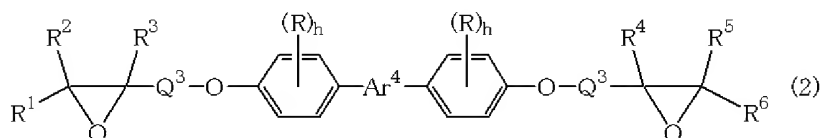
[0009] 上記二価基としては、例えばシクロヘキサン-1, 4-ジイル基、2-シクロヘキセン-1, 4-ジイル基、1-シクロヘキセン-1, 4-ジイル基、1, 4-シクロヘキサジエン-3,

6-ジイル基、1, 3-シクロヘキサジエン-1, 4-ジイル基、1, 3-シクロヘキサンジエン-2, 5-ジイル基、1, 4-シクロヘキサンジエン-1, 4-ジイル基、1, 4-フェニレン基、2-メチルシクロヘキサン-1, 4-ジイル基、3-メチル-1, 4-フェニレン基等が挙げられる。

[0010] 炭素数1〜9の直鎖状アルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、ノナメチレン基等の1〜9個のメチレン基が直鎖状に結合した基が挙げられる。かかる炭素数1〜9の直鎖状アルキレン基を構成するメチレン基は、炭素数1〜18のアルキル基で置換されていてもよく、また、該メチレン基の間に—O—または—N(R⁷)—が挿入されていてもよく、このような炭素数1〜18のアルキル基で置換されるか、または、該メチレン基の間に—O—または—N(R⁷)—が挿入されたアルキレン基としては、例えば2-メチルトリメチレン基、1, 2-ジメチルエチレン基、3-オキサテトラメチレン基、3-オキサペンタメチレン基等が挙げられる。

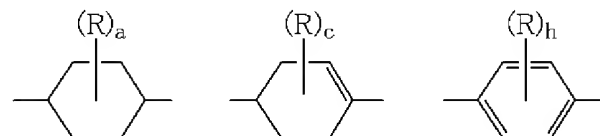
[0011] かかるエポキシ化合物(1)の中でも、下記式(2)

[化7]



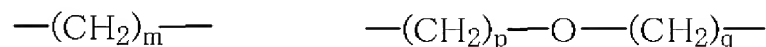
(式中、Ar⁴は、下記

[化8]



で示されるいずれかの二価基を表わし、R、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、a、c、およびhは上記と同一の意味を表わす。Q³は下記

[化9]



で示されるいずれかの基を表わし、mは1〜9の整数を表わし、pおよびqは1〜8の整

数を表わし、pとqとの和は9以下である。ここで、 Q^3 で示される基を構成するメチレン基は、炭素数1〜18のアルキル基で置換されていてもよい。）

で示されるエポキシ化合物が好ましく、中でも、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であるエポキシ化合物が特に好ましい。

[0012] かかるエポキシ化合物(1)としては、例えば1, 4-ビス{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{3-メチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{2-メチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{3-エチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{2-エチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{3-n-プロピル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{3-イソプロピル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1, 4-ビス{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-2-シクロヘキセン、1-{3-メチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-2-シクロヘキセン、1, 4-ビス{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-2, 5-シクロヘキサジエン、1-{3-メチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-2, 5-シクロヘキサジエン、1, 4-ビス{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1, 5-シクロヘキサジエン、1-{3-メチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1, 5-シクロヘキサジエン、1, 4-ビス{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1, 4-シクロヘキサジエン、1-{3-メチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1, 4-シクロヘキサジエン、1, 4-ビス{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1, 3-シクロヘキサジエン、1-{3-メチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-ビス{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}ベンゼン、1-{3-メチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}ベンゼン、

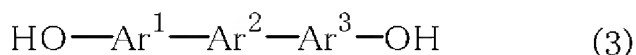
[0013] 1, 4-ビス{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}シクロヘキサン、1-{3-メチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}シクロヘキサン、1, 4-ビス{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)-3-メチルフェニル}-4-{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1, 4-ビス{4-(5-メチル-3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{4-(5-メチル-3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)-3-メチルフェニル}-4-{4-(5-メチル-3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1, 4-ビス{4-(4-メチル-4, 5-エポキシペンチルオキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1, 4-ビス{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}ベンゼン、1-{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)-3-メチルフェニル}-4-{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}ベンゼン、1, 4-ビス{4-(5-メチル-3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}ベンゼン、1-{4-(5-メチル-3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)-3-メチルフェニル}-4-{4-(5-メチル-3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}ベンゼン、1, 4-ビス{4-(4-メチル-4, 5-エポキシペンチルオキシ)フェニル}ベンゼン、1, 4-ビス{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}シクロヘキサン、1-{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)-3-メチルフェニル}-4-{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}シクロヘキサン、1, 4-ビス{4-(5-メチル-3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}シクロヘキサン、1-{4-(5-メチル-3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)-3-メチルフェニル}-4-{4-(5-メチル-3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}シクロヘキサン、1, 4-ビス{4-(4-メチル-4, 5-エポキシペンチルオキシ)フェニル}シクロヘキサン等が挙げられる。

[0014] なかでも、1, 4-ビス{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{3-メチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{2-メチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{3-エチル-4-(オキシ

ラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{2-エチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{3-n-プロピル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{3-イソプロピル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1, 4-ビス{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}ベンゼン、1-{3-メチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}ベンゼン、1, 4-ビス{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}シクロヘキサン、1-{3-メチル-4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}-4-{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}シクロヘキサン、1, 4-ビス{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)-3-メチルフェニル}-4-{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1, 4-ビス{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}ベンゼン、1-{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)-3-メチルフェニル}-4-{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}ベンゼン、1, 4-ビス{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}シクロヘキサン、1-{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)-3-メチルフェニル}-4-{4-(3-オキサ-5, 6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}シクロヘキサンが好ましい。

[0015] 続いて、かかるエポキシ化合物(1)の製造方法について説明する。エポキシ化合物(1)は、例えば式(3)

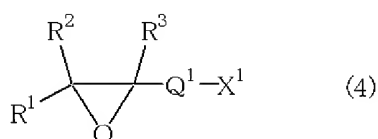
[化10]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は上記と同一の意味を表わす。)

で示される化合物(以下、化合物(3)と略記する。)と式(4)

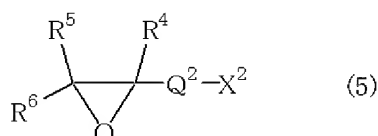
[化11]



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表わす。 Q^1 は、炭素数1～9の直鎖状アルキレン基を表わし、該直鎖状アルキレン基を構成するメチレン基は、炭素数1～18のアルキル基で置換されていてもよく、また、該メチレン基の間に—O—または—N(R^7)—が挿入されていてもよい。ここで、 R^7 は、水素原子もしくは炭素数1～18のアルキル基を表わす。 X^1 はハロゲン原子を表わす。)

で示される化合物(以下、化合物(4)と略記する。)と式(5)

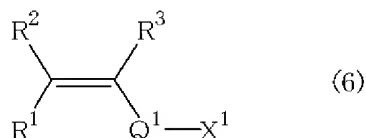
[化12]



(式中、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表わす。 Q^2 は、炭素数1～9の直鎖状アルキレン基を表わし、該直鎖状アルキレン基を構成するメチレン基は、炭素数1～18のアルキル基で置換されていてもよく、また、該メチレン基の間に—O—または—N(R^7)—が挿入されていてもよい。ここで、 R^7 は、水素原子もしくは炭素数1～18のアルキル基を表わす。 X^2 はハロゲン原子を表わす。)

で示される化合物(以下、化合物(5)と略記する。)とを塩基の存在下に反応させる方法、化合物(3)と式(6)

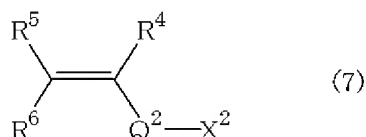
[化13]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Q^1 および X^1 は上記と同一の意味を表わす。)

で示される化合物(以下、化合物(6)と略記する。)と式(7)

[化14]



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Q^2 および X^2 は上記と同一の意味を表わす。)

で示される化合物(以下、化合物(7)と略記する。)とを塩基の存在下に反応させ、次いで例えばm-クロロ過安息香酸等の酸化剤を作用させる方法等が挙げられ、前者の化合物(3)と化合物(4)と化合物(5)とを塩基の存在下に反応させる方法が好ましい。

[0016] 化合物(3)と化合物(4)と化合物(5)とを塩基の存在下に反応させて、化合物(1)を製造する方法について、まず説明する。化合物(3)としては、例えば1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-シクロヘキセン、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)-1-シクロヘキセン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-シクロヘキセン、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)-2-シクロヘキセン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 5-シクロヘキサジエン、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)-2, 5-シクロヘキサジエン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 5-シクロヘキサジエン、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)-1, 5-シクロヘキサジエン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-シクロヘキサジエン、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-シクロヘキサジエン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサジエン、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等が挙げられる。かかる化合物(3)は、例えば特開平1-168632公報、特開平1-168634号公報、米国特許第3461098号明細書、特開平2-212449号公報、特開2002-234856号公報、特開2002-308809号公報、特開2002-363117号公報、特開2003-12585号公報等の公知の方法に準じて製造することができる。

[0017] ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子等が挙げられる。化合物(4)および化合物(5)は、同一であってもよいし、異なってもよく、かかる化合物(4)および化合物(5)としては、例えばエピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、2-(クロロエチ

ル)オキシラン、2-(ブロモエチル)オキシラン等が挙げられる。

[0018] 化合物(4)と化合物(5)とが同一の場合のその使用量は、化合物(3)に対して、通常2〜100モル倍、好ましくは2〜50モル倍である。化合物(4)と化合物(5)とが異なる場合の化合物(4)の使用量は、化合物(3)に対して、通常1〜50モル倍、好ましくは1〜25モル倍であり、化合物(5)の使用量は、化合物(3)に対して、通常1〜50モル倍、好ましくは1〜25モル倍である。

[0019] 塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基が挙げられ、その使用量は、化合物(3)に対して、通常2〜5モル倍である。

[0020] 化合物(3)と化合物(4)と化合物(5)との反応は、通常溶媒中で、化合物(3)と化合物(4)と化合物(5)と塩基とを混合することにより実施される。その混合順序は特に制限されないが、化合物(4)と化合物(5)とが異なる場合は、化合物(3)と化合物(4)とを塩基の存在下に反応させた後、化合物(5)と反応させるか、もしくは化合物(3)と化合物(5)とを塩基の存在下に反応させた後、化合物(4)と反応させることが好ましい。

[0021] 溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に制限されないが、副生成物の生成が抑制されやすいという点で、親水性溶媒が好ましい。親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール系溶媒、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、メトキシメチルエーテル、ジエトキシエタン等のエーテル系溶媒等の単独もしくは混合溶媒が挙げられ、中でも、エーテル系溶媒、非プロトン性極性溶媒およびこれらの混合溶媒が好ましく、非プロトン性極性溶媒がより好ましく、中でも、ジメチルスルホキシドが特に好ましい。溶媒の使用量は、化合物(3)に対して、通常0.1〜50重量部、好ましくは0.5〜5重量部である。

[0022] 反応は常圧条件下で実施してもよいし、減圧条件下で実施してもよい。反応温度は、通常10〜150℃である。なお、本反応は、反応の進行に伴い、水が副生する場合があるが、その場合には、副生する水を反応系外へ除去しながら反応を実施すること

が好ましく、水が共沸除去される反応温度や反応圧力で反応を実施することが好ましい。

- [0023] 反応終了後、例えば残存する化合物(4)および化合物(5)を除去し、必要に応じて親水性溶媒を加え、不溶分を濾別した後、冷却処理することにより、エポキシ化合物(1)を結晶として取り出すことができる。取り出したエポキシ化合物(1)は、例えば再結晶等の通常の精製手段によりさらに精製してもよい。
- [0024] 続いて、化合物(3)と化合物(6)と化合物(7)とを塩基の存在下に反応させ、次いで例えばm-クロロ過安息香酸等の酸化剤を作用させて、エポキシ化合物(1)を製造する方法について説明する。
- [0025] 化合物(6)と化合物(7)は同一であってもよいし、異なってもよく、例えばアリルクロリド、アリルブロミド等が挙げられる。
- [0026] 化合物(6)と化合物(7)とが同一の場合のその使用量は、化合物(3)に対して、通常2〜100モル倍、好ましくは2〜50モル倍である。化合物(6)と化合物(7)とが異なる場合の化合物(6)の使用量は、化合物(3)に対して、通常1〜50モル倍、好ましくは1〜25モル倍であり、化合物(7)の使用量は、化合物(3)に対して、通常1〜50モル倍、好ましくは1〜25モル倍である。
- [0027] 塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、例えばピリジン等の有機塩基が挙げられ、その使用量は、化合物(3)に対して、通常2〜5モル倍である。なお、反応条件下で液体である有機塩基を用いる場合は、かかる有機塩基を反応溶媒を兼ねて過剰量用いてもよい。
- [0028] 化合物(3)と化合物(6)と化合物(7)との反応は、通常溶媒中で、化合物(3)と化合物(6)と化合物(7)と塩基とを混合することにより実施される。その混合順序は特に制限されないが、化合物(6)と化合物(7)とが異なる場合は、化合物(3)と化合物(6)とを塩基の存在下に反応させた後、化合物(7)と反応させるか、もしくは化合物(3)と化合物(7)とを塩基の存在下に反応させた後、化合物(6)と反応させることが好ましい。
- [0029] 溶媒としては、上記化合物(3)と化合物(4)との反応で用いられる溶媒と同様のものが挙げられる。また、上記したとおり、反応条件下で液体である有機塩基を塩基と

して用いる場合には、該有機塩基を反応溶媒として用いてもよい。

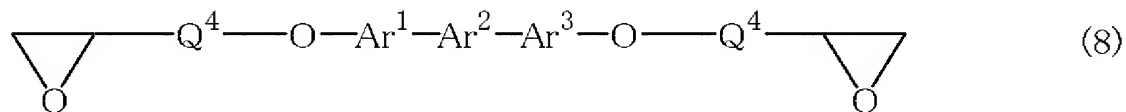
[0030] 反応終了後、そのまま酸化剤を作用させてもよいし、例えば反応液と水を混合し、化合物(3)と化合物(6)と化合物(7)との反応生成物を取り出した後、酸化剤を作用させてもよい。酸化剤としては、炭素-炭素二重結合をエポキシ基に酸化可能な酸化剤であればよく、例えばm-クロロ過安息香酸等が挙げられる。酸化剤の使用量は、化合物(3)と化合物(6)と化合物(7)との反応生成物に対して、通常2〜10モル倍である。

[0031] 酸化剤を作用させた後、例えば、必要に応じて残存する酸化剤を分解処理した後、濃縮処理することにより、エポキシ化合物(1)を取り出すことができる。

[0032] また、エポキシ化合物(1)のうち、 Q^1 および Q^2 がそれぞれ同一もしくは相異なる炭素数1〜9の直鎖状アルキレン基であって、該直鎖状アルキレン基を構成するメチレン基の間に—O—または—N(R^7)—が挿入されたエポキシ化合物は、以下に示すような方法によっても製造することができる。

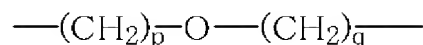
[0033] Q^1 および Q^2 がそれぞれ同一もしくは相異なる炭素数1〜9の直鎖状アルキレン基であって、該直鎖状アルキレン基を構成するメチレン基の間に—O—または—N(R^7)—が挿入されたエポキシ化合物の一例として、下記式(8)

[化15]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は上記と同一の意味を表わし、 Q^4 は、下記

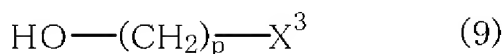
[化16]



で示される基を表わし、pおよびqは、それぞれ1〜8の整数を表わし、その和が9以下である。)

で示されるエポキシ化合物(以下、エポキシ化合物(8)と略記する。)を例にとり、その製造方法を以下、説明する。エポキシ化合物(8)は、例えば化合物(3)と式(9)

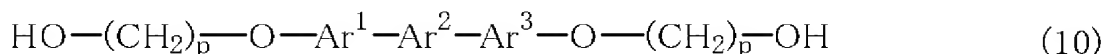
[化17]



(式中、 X^3 はハロゲン原子を表わし、 p は上記と同一の意味を表わす。)

で示される化合物とを、塩基の存在下に反応させて、式(10)

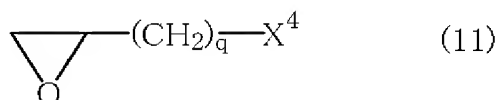
[化18]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および p は上記と同一の意味を表わす。)

で示される化合物を得、得られた式(10)で示される化合物と式(11)

[化19]



(式中、 X^4 はハロゲン原子を表わし、 q は上記と同一の意味を表わす。)

で示される化合物とを、塩基の存在下に反応させることにより製造することができる。

[0034] ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0035] 式(9)で示される化合物としては、例えば2-クロロエタノール、2-ブromoエタノール、3-クロロプロパノール、4-クロロブタノール、5-クロロペンタノール、6-クロロヘキサノール、7-クロロヘプタノール、8-クロロオクタノール等が挙げられる。式(9)で示される化合物の使用量は、化合物(3)に対して、通常2〜100モル倍、好ましくは2〜10モル倍である。

[0036] 塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩等の無機塩基が挙げられ、その使用量は、化合物(3)に対して、通常2〜5モル倍である。かかる塩基は、そのまま用いてもよいし、水溶液として用いてもよい。

[0037] 式(9)で示される化合物と化合物(3)との反応は、通常溶媒中で、式(9)で示される化合物、化合物(3)および塩基を接触、混合することにより実施され、その混合順序は特に制限されない。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に制限されないが、化合物(3)の溶解性を考慮すると、例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、上記親水性溶媒

およびこれらの混合溶媒が好ましく、なかでもエーテル系溶媒、非プロトン性極性溶媒およびこれらの混合溶媒が好ましく、とりわけ非プロトン性極性溶媒が好ましい。かかる溶媒の使用量は、化合物(3)に対して、通常0.1〜50重量倍、好ましくは0.5〜5重量倍である。

- [0038] 式(9)で示される化合物と化合物(3)との反応の反応温度は、通常10〜100℃、好ましくは30〜50℃である。また、反応は常圧条件下で実施してもよいし、減圧条件下で実施してもよい。
- [0039] 反応終了後、例えば反応液に、必要に応じて、水および水に不溶の有機溶媒を加え、抽出処理し、得られる有機層を濃縮処理することにより、式(10)で示される化合物を取り出すことができる。
- [0040] 式(10)で示される化合物と式(11)で示される化合物との反応における式(11)で示される化合物の使用量は、式(10)で示される化合物に対して、通常2〜100モル倍、好ましくは2〜50モル倍である。
- [0041] 塩基としては、上記したものと同様のものが挙げられ、その使用量は、式(10)で示される化合物に対して、通常2〜5モル倍である。
- [0042] 式(10)で示される化合物と式(11)で示される化合物との反応は、通常溶媒中で、式(10)で示される化合物、式(11)で示される化合物および塩基を接触、混合することにより実施され、その混合順序は特に制限されない。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に制限されないが、副生成物の生成が抑制されやすいという点で、上記親水性溶媒が好ましく、なかでもエーテル系溶媒、非プロトン性極性溶媒およびこれらの混合溶媒が好ましく、とりわけ非プロトン性極性溶媒が好ましい。かかる溶媒の使用量は、式(10)で示される化合物に対して、通常0.1〜50重量倍、好ましくは0.5〜5重量倍である。
- [0043] 式(10)で示される化合物と式(11)で示される化合物との反応の反応温度は、通常10〜150℃、好ましくは30〜70℃である。なお、本反応は、反応の進行に伴い、水が副生する場合があるが、その場合には、副生する水を反応系外へ除去しながら反応を実施することが好ましい。
- [0044] 反応終了後、例えば反応液に、必要に応じて親水性溶媒を加え、不溶分を濾別し

た後、冷却処理することにより、エポキシ化合物(8)を取り出すことができる。取り出したエポキシ化合物(8)は、例えば再結晶等の通常の精製手段によりさらに精製してもよい。

[0045] 続いて、エポキシ化合物(1)と硬化剤とを含んでなるエポキシ組成物について説明する。

[0046] 本発明のエポキシ組成物は、エポキシ化合物(1)と硬化剤をそのまましくは溶媒中で混合することにより得られる。本発明のエポキシ組成物は、一種のエポキシ化合物(1)と硬化剤を含んでいてもよいし、異なる二種以上のエポキシ化合物(1)と硬化剤を含んでいてもよい。溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、例えばジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、例えば酢酸ブチル等のエステル系溶媒、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコール系溶媒等が挙げられる。

[0047] 硬化剤としては、その分子内に、エポキシ基と硬化反応し得る官能基を少なくとも2個有するものであればよく、例えば該官能基がアミノ基であるアミン系硬化剤、該官能基が水酸基であるフェノール系硬化剤、該官能基がカルボキシル基である酸無水物系硬化剤等が挙げられ、アミン系硬化剤またはフェノール系硬化剤が好ましい。

[0048] アミン系硬化剤としては、例えばエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の炭素数2〜20の脂肪族多価アミン、例えばp-キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 1'-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルメタン等の芳香族多価アミン、例えば4, 4'-ジアミノジシクロヘキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等の脂環式多価アミン、例えばジシアンジアミド等が挙げられ、芳香族多価アミンが好ましく、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、1, 5-ジアミノナフタレン、p-フェニレンジアミンがより好ましい。

[0049] フェノール系硬化剤としては、例えばフェノール樹脂、フェノールアララルキル樹脂(

フェニレン骨格、ジフェニレン骨格等を有する)、ナフトールアラルキル樹脂、ポリオキシスチレン樹脂等が挙げられる。フェノール樹脂としては、例えばアニリン変性レゾール樹脂、ジメチルエーテルレゾール樹脂等のレゾール型フェノール樹脂、例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、例えばジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン型樹脂等の特殊フェノール樹脂等が挙げられ、ポリオキシスチレン樹脂としては、例えばポリ(p-オキシスチレン)等が挙げられる。

[0050] 酸無水物系硬化剤としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。

[0051] かかる硬化剤は、該硬化剤中のエポキシ基と硬化反応し得る官能基の総量が、エポキシ化合物(1)中のエポキシ基の総量に対して、通常0.5〜1.5倍、好ましくは0.9〜1.1倍となる量を用いられる。

[0052] 本発明のエポキシ組成物は、エポキシ化合物(1)および硬化剤以外に、上記したように上記溶媒を含んでもよいし、また、エポキシ組成物を硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物の所望の性能を妨げない限り、他のエポキシ化合物を含んでもよく、また、各種添加剤を含んでもよい。他のエポキシ化合物としては、例えばビスフェノールA型エポキシ化合物、オルソクレゾール型エポキシ化合物、ビフェノールジグリシジルエーテル、4,4'-ビス(3,4-エポキシブテン-1-イロキシ)フェニルベンゾエート、ナフタレンジグリシジルエーテル、 α -メチルスチルベン-4,4'-ジグリシジルエーテル等が挙げられる。添加剤としては、例えば溶融破碎シリカ粉末、溶融球状シリカ粉末、結晶シリカ粉末、二次凝集シリカ粉末等のシリカ粉末、例えばアルミナ、チタンホワイト、水酸化アルミニウム、タルク、クレイ、マイカ、ガラス繊維等の充填材、例えばトリフェニルホスフィン、1,8-アザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、2-メチルイミダゾール等の硬化促進剤、例えば γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤、例えばカーボンブラック等の着色剤、例えばシリコンオイル、シリコンゴム等の低応力成分、例えば天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸またはその金属塩、パラフィン等の離型剤、酸化防止剤等が挙げられる。かかる他のエ

ポキシ化合物や添加剤の含量は、本発明のエポキシ組成物を硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物の所望の性能を損なわない量であれば特に問題ない。

[0053] 続いて本発明のエポキシ樹脂硬化物について説明する。本発明のエポキシ樹脂硬化物は、上記エポキシ化合物(1)と硬化剤を含んでなるエポキシ組成物を硬化せしめることにより製造することができる。得られたエポキシ樹脂硬化物は、液晶性を示すだけでなく、高い熱伝導率を示すため、例えばプリント配線基板等の高い熱放散性が要求される絶縁材料等として有用である。

[0054] 本発明のエポキシ樹脂硬化物は、一種のエポキシ化合物(1)と硬化剤とを硬化せしめたエポキシ樹脂硬化物であってもよいし、異なる二種以上のエポキシ化合物(1)と硬化剤とを硬化せしめたエポキシ樹脂硬化物であってもよい。

[0055] 上記エポキシ組成物を硬化せしめエポキシ樹脂硬化物を製造する方法としては、例えばエポキシ組成物をそのまま所定温度まで加熱して硬化させる方法、上記エポキシ組成物を加熱溶融して金型等に注ぎ、該金型をさらに加熱して成形する方法、上記エポキシ組成物を溶融せしめ、得られる溶融物を予め加熱された金型に注入し硬化する方法、上記エポキシ組成物を部分硬化せしめ、得られる部分硬化物を粉碎してなる粉末を金型に充填し、該充填粉末を溶融成形する方法、上記エポキシ組成物を必要に応じて溶媒に溶解し、攪拌しながら部分硬化せしめ、得られた溶液をキャストした後、溶媒を通風乾燥等で乾燥除去し、必要に応じてプレス機等で圧力をかけながら所定時間加熱する方法等が挙げられる。

[0056] 最後に本発明のエポキシ組成物を基材に塗布もしくは含浸せしめた後、半硬化せしめてなるプリプレグについて説明する。本発明のエポキシ組成物を、必要に応じて溶媒で希釈した後、基材に塗布もしくは含浸せしめた後、塗布もしくは含浸された基材を加熱して、該基材中のエポキシ化合物を半硬化せしめることにより、プリプレグを製造することができる。基材としては、例えばガラス繊維織布等の無機質繊維の織布もしくは不織布、例えばポリエステル等の有機質繊維の織布もしくは不織布等が挙げられる。かかるプリプレグを用い、通常の方法により、積層板等を容易に製造することができる。

[0057] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限

定されるものではない。

実施例 1

- [0058] 温度計、冷却管および攪拌装置を備えた1Lの四つ口フラスコに、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)-1-シクロヘキセン50重量部、エピクロルヒドリン200重量部、ジメチルスルホキシド100重量部および水酸化ナトリウム14.8重量部を仕込み、約6kPaまで減圧した後、内温約50℃で4時間還流、反応させた。さらに内温70℃に昇温し、同温度でさらに1時間還流、反応させた。なお、反応の進行に伴って生成した水は反応系外へ留出させた。
- [0059] 反応終了後、一旦常圧に戻した後、約7kPaまで減圧し、内温約70℃に昇温し、残存するエピクロルヒドリンを留去した。その後、ジメチルスルホキシド100重量部を仕込み、内温70℃で不溶分を濾別し、得られた濾液を、室温まで冷却し、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶をジメチルスルホキシド50重量部で洗浄し、さらにメタノール100重量部で2回洗浄した後、減圧条件下、80℃で12時間乾燥させ、1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1-シクロヘキセン57重量部を得た。見掛け収率:81%、純度:88.7%(LC面積百分率値)、溶融温度:117℃。

実施例 2

- [0060] 温度計、冷却管および攪拌装置を備えた1Lの四つ口フラスコに、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン30重量部、エピクロルヒドリン120重量部、ジメチルスルホキシド60重量部および水酸化ナトリウム9重量部を仕込み、約6kPaまで減圧した後、内温約50℃で4時間還流、反応させた。さらに内温70℃に昇温し、同温度でさらに1時間還流、反応させた。なお、反応の進行に伴って生成した水は反応系外へ留出させた。反応終了後、一旦常圧に戻した後、約7kPaまで減圧し、内温約70℃に昇温し、残存するエピクロルヒドリンを留去した。その後、ジメチルスルホキシド90重量部を仕込み、内温70℃で不溶分を濾別し、得られた濾液を、室温まで冷却し、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶をジメチルスルホキシド45重量部で2回洗浄し、さらにメタノール50重量部で洗浄した後、減圧条件下、80℃で12時間乾燥させ、1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-

(4-オキシラニルメトキシフェニル) ベンゼン36重量部を得た。見掛収率:85%、純度:89.4%、溶融温度:180℃。

実施例 3

- [0061] 上記実施例1で得られた1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1-シクロヘキセン20重量部と、硬化剤として4,4'-ジアミノジフェニルメタン5重量部とを混合し、エポキシ組成物を得た。該エポキシ組成物を、ホットステージ(メトラートレド製;FP82HTおよびFP90)を用いて室温から180℃まで昇温させ、エポキシ樹脂硬化物を得た。該エポキシ樹脂硬化物を偏光光学顕微鏡(ニコン製;XTP-11)により観察したところ、約75-125℃でフォーカルコニックファン組織が認められ、液晶性を有するエポキシ樹脂硬化物であることが確認できた。

実施例 4

- [0062] 上記実施例2で得られた1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル) ベンゼン20重量部と、硬化剤として4,4'-ジアミノジフェニルメタン5重量部を混合し、エポキシ組成物を得た。該エポキシ組成物を、ホットステージ(メトラートレド製;FP82HTおよびFP90)を用いて室温から250℃まで昇温させ、エポキシ樹脂硬化物を得た。該エポキシ樹脂硬化物を偏光光学顕微鏡(ニコン製;XTP-11)により観察したところ、約180-230℃でフォーカルコニックファン組織が認められ、液晶性を有するエポキシ樹脂硬化物であることが確認できた。

実施例 5

- [0063] 上記実施例1で得られた1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1-シクロヘキセン20重量部と、硬化剤として4,4'-ジアミノジフェニルメタン5重量部を混合し、エポキシ組成物を得た。110℃程度に加熱した金型の板状の中空部に、溶融させた該エポキシ組成物を注ぎ込み、さらに100-180℃程度で約10時間静置し、板状のエポキシ樹脂硬化物を得た。該エポキシ樹脂硬化物を、直径1cmおよび厚さ1mmの円板に切り出し、厚さ方向および面内方向の熱伝導率を測定した。なお、熱伝導率は、レーザーフラッシュ法により求めた厚さ方向および面内方向の熱拡散率と比熱容量と試料の密度の積から算出した。厚

さ方向の熱伝導率は $0.45\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、面内方向の熱伝導率は $0.43\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ であった。

実施例 6

- [0064] 上記実施例2で得られた1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)ベンゼン20重量部と、硬化剤として4, 4'-ジアミノジフェニルメタン5重量部を混合し、エポキシ組成物を得た。200℃程度に加熱した金型の板状の中空部に、溶融させた該エポキシ組成物を注ぎ込み、さらに180〜220℃程度で約10時間静置し、板状のエポキシ樹脂硬化物を得た。該エポキシ樹脂硬化物を、直径1cmおよび厚さ1mmの円板に切り出し、レーザーフラッシュ法により厚さ方向および面内方向の熱伝導率を測定したところ、厚さ方向の熱伝導率は $0.48\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、面内方向の熱伝導率は $0.48\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ であった。

実施例 7

- [0065] 上記実施例1で得られた1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1-シクロヘキセン20重量部と、硬化剤として4, 4'-ジアミノジフェニルメタン5重量部と、充填材としてアルミナ(昭和電工製、平均粒径 $2\mu\text{m}$)60重量部を混合し、エポキシ組成物を得た。120℃程度に加熱した金型の板状の中空部に、溶融させた該エポキシ組成物を注ぎ込み、さらに100〜180℃程度で約10時間静置し、板状のエポキシ樹脂硬化物を得た。該エポキシ樹脂硬化物を、直径1cmおよび厚さ1mmの円板に切り出し、レーザーフラッシュ法により厚さ方向および面内方向の熱伝導率を測定したところ、厚さ方向の熱伝導率は $1.6\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、面内方向の熱伝導率は $1.5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ であった。

実施例 8

- [0066] 上記実施例1で得られた1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1-シクロヘキセン100重量部と、硬化剤として1, 5-ジアミノナフタレン(和光純薬製)20重量倍と、溶剤としてメチルエチルケトン280重量部とを混合し、エポキシ組成物を得た(固形分含量;30重量%)。該組成物を、厚さ0.2mmのガラス繊維織布に含浸し、加熱乾燥させ、プリプレグを得た。得られたプリプレグを4枚重ね、温度100℃、圧力4MPaの条件で30分間、続いて温度175℃、

圧力4MPaの条件で90分間、加熱加圧成形して一体化し、厚さ0.8mmの積層板を得た。この積層板から、60mm×120mmの板状試料を切り出し、熱伝導率を測定した(測定条件はプローブ法に準拠し、室温で行った)ところ、0.80W/m・Kであった。

[比較例1]

- [0067] ビスフェノールA型エポキシ化合物(ジャパンエポキシレジン製;EP-828)28重量部と、硬化剤として4,4'-ジアミノジフェニルメタン8重量部を混合し、比較用の組成物を得た。比較用の組成物をホットステージ(メトラートレド製;FP82HTおよびFP90)を用いて室温から180℃まで昇温させ、比較用のエポキシ樹脂硬化物を得た。偏光光学顕微鏡(ニコン製;XTP-11)により観察したところ、室温から180℃までの温度で偏光解消が見られず、液晶性を有しないエポキシ樹脂硬化物であることが確認できた。

[比較例2]

- [0068] 上記比較例1で用いたと同じビスフェノールA型エポキシ化合物50重量部と、硬化剤として4,4'-ジアミノジフェニルメタン15重量部とを混合し、比較用の組成物を得た。100℃程度に加熱された金型の板状の中空部に、該組成物を溶融させて仕込み、100〜180℃程度で約10時間静置し、比較用の板状エポキシ樹脂硬化物を得た。該エポキシ樹脂硬化物を、直径1cmおよび厚さ1cmの円板に切り出し、レーザーフラッシュ法により厚さ方向および面内方向の熱伝導率を測定したところ、厚さ方向の熱伝導率は0.21W/m・K、面内方向の熱伝導率は0.18W/m・Kであった。

[比較例3]

- [0069] 上記比較例1で用いたと同じビスフェノールA型エポキシ化合物100重量部と、硬化剤として1,5-ジアミノナフタレン(和光純薬製)40重量部と、溶剤としてメチルエチルケトン327重量部を混合し、比較用の組成物を得た(固形分含有量:30重量%)。該組成物を、厚さ0.2mmのガラス繊維織布に含浸し、加熱乾燥させ、プリプレグを得た。得られたプリプレグ4枚を重ね、温度175℃、圧力4MPaの条件で90分間、加熱加圧成形して一体化し、厚さ0.8mmの積層板を得た。この積層板から、60mm

×120mmの板状試料を切り出し、熱伝導率を測定した(測定条件はプローブ法に準拠し、室温で行った)ところ、0.45W/m・Kであった。

実施例 9

- [0070] 温度計、冷却管および攪拌装置を備えた50mlの四つ口フラスコに、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(米国特許第3461098号明細書に記載の方法に準じて製造したもの)0.8重量部、エピクロルヒドリン3.2重量部、ジメチルスルホキシド3.2重量部および水酸化ナトリウム0.25重量部を仕込み、約6kPaまで減圧した後、内温約50℃で4時間還流、反応させた。さらに内温70℃に昇温し、同温度でさらに1時間還流、反応させた。なお、反応の進行に伴って生成した水は反応系外へ留出させた。反応終了後、一旦常圧に戻した後、約7kPaまで減圧し、内温約70℃に昇温し、残存するエピクロルヒドリンを留去した。その後、濃縮残渣にジメチルスルホキシド3重量部を仕込み、イオン交換水20重量部中に注加した。析出した結晶を濾取し、濾取した結晶を十分な量のイオン交換水で洗浄した後、減圧条件下、80℃で12時間乾燥させ、1,4-ビス{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}シクロヘキサン0.9重量部を得た。見掛け収率:83%、純度:81.5%(LC面積百分率値)、熔融温度:154℃。

実施例 10

- [0071] 上記実施例9で得られた1,4-ビス{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}シクロヘキサン20重量部と、硬化剤として4,4'-ジアミノジフェニルメタン5重量部とを混合し、エポキシ組成物を得た。該エポキシ組成物を、ホットステージ(メラートレド製;FP82HTおよびFP90)を用いて室温から180℃まで昇温させ、エポキシ樹脂硬化物を得た。該エポキシ樹脂硬化物を偏光光学顕微鏡(ニコン製;XTP-11)により観察したところ、砂状組織が認められ、液晶性を有するエポキシ樹脂硬化物であることが確認できた。

実施例 11

- [0072] 上記実施例9で得られた1,4-ビス{4-(オキシラニルメトキシ)フェニル}シクロヘキサン20重量部と、硬化剤として4,4'-ジアミノジフェニルメタン5重量部を混合し、エポキシ組成物を得た。160℃程度に加熱した金型の板状の中空部に、熔融させた該

エポキシ組成物を注ぎ込み、さらに160〜180℃程度で約10時間静置し、板状のエポキシ樹脂硬化物を得た。このエポキシ樹脂硬化物から、5mm×10mmの薄板状試料を切り出し、熱伝導率を測定した(測定条件は光交流法に準拠し、室温で行った)ところ、0.40W/m・Kであった。

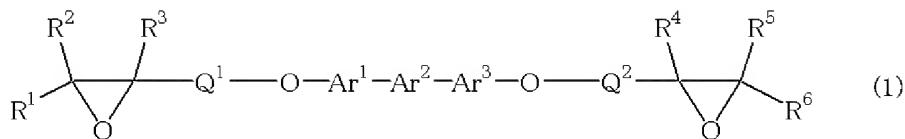
産業上の利用可能性

- [0073] 以上記載したごとく、本発明によれば、硬化温度以下で、硬化剤と熔融混合が可能な、熔融温度の低い、液晶性を示すエポキシ樹脂硬化物の原料となる新規なエポキシ化合物が提供でき、また、該エポキシ化合物を、硬化剤を用いて硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物は、高い熱伝導率を有するため、例えばプリント配線基板等の高い熱放散性を要求される絶縁材料としても使用できる。

請求の範囲

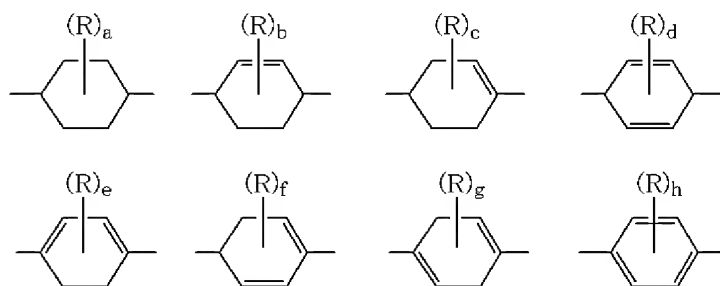
[1] 式(1)

[化1]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 はそれぞれ同一または相異なって、下記

[化2]

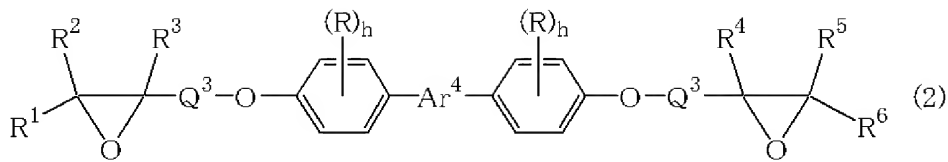


で示されるいずれかの二価基を表わす。ここで、Rは水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表わし、aは1～8の整数を、b、eおよびgは1～6の整数を、cは1～7の整数を、dおよびhは1～4の整数を、fは1～5の整数をそれぞれ表わす。また、上記二価基において、Rが複数のとき、すべてのRが同一の基を表わしてもよいし、異なる基を表わしてもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表わす。 Q^1 および Q^2 はそれぞれ同一または相異なって、炭素数1～9の直鎖状アルキレン基を表わし、該直鎖状アルキレン基を構成するメチレン基は、炭素数1～18のアルキル基で置換されていてもよく、また、該メチレン基の間に -O- または $\text{-N(R}^7\text{)-}$ が挿入されていてもよい。ここで、 R^7 は、水素原子もしくは炭素数1～18のアルキル基を表わす。)

で示されるエポキシ化合物。

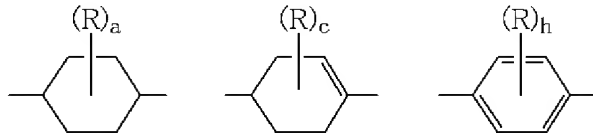
[2] 上記式(1)で示されるエポキシ化合物が、式(2)

[化3]



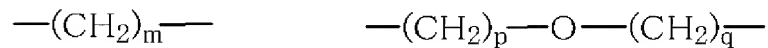
(式中、 Ar^4 は、下記

[化4]



で示されるいずれかの二価基を表わし、 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 a 、 c 、および h は上記と同一の意味を表わす。 Q^3 は下記

[化5]



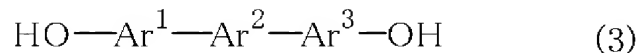
で示されるいずれかの基を表わし、 m は1～9の整数を表わし、 p および q は1～8の整数を表わし、 p と q との和は9以下である。ここで、 Q^3 で示される基を構成するメチレン基は、炭素数1～18のアルキル基で置換されていてもよい。）

で示されるエポキシ化合物である請求項1に記載のエポキシ化合物。

[3] 上記式(2)で示されるエポキシ化合物のうち、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子である請求項2に記載のエポキシ化合物。

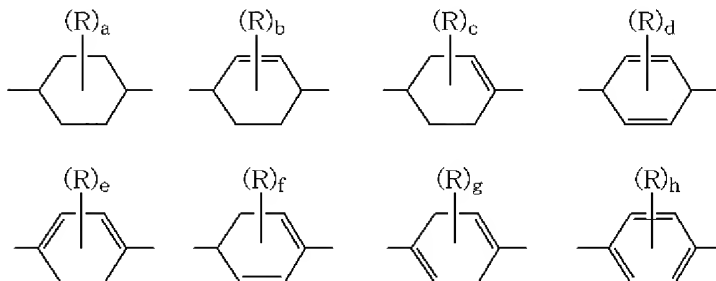
[4] 式(3)

[化6]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 はそれぞれ同一または相異なって、下記

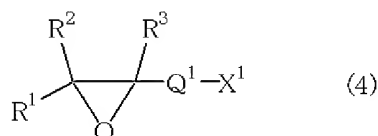
[化7]



で示されるいずれかの二価基を表わす。ここで、Rは水素原子または炭素数1〜18のアルキル基を表わし、aは1〜8の整数を、b、cおよびgは1〜6の整数を、cは1〜7の整数を、dおよびhは1〜4の整数を、fは1〜5の整数をそれぞれ表わす。また、上記二価基において、Rが複数のとき、すべてのRが同一の基を表わしてもよいし、異なる基を表わしてもよい。）

で示される化合物と式(4)

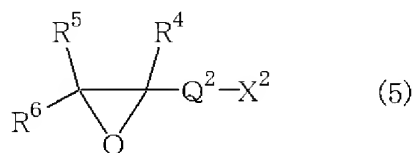
[化8]



(式中、R¹、R²およびR³はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または炭素数1〜18のアルキル基を表わす。Q¹は、炭素数1〜9の直鎖状アルキレン基を表わし、該直鎖状アルキレン基を構成するメチレン基は、炭素数1〜18のアルキル基で置換されていてもよく、また、該メチレン基の間に-O-または-N(R⁷)-が挿入されていてもよい。ここで、R⁷は、水素原子もしくは炭素数1〜18のアルキル基を表わす。X¹はハロゲン原子を表わす。)

で示される化合物と式(5)

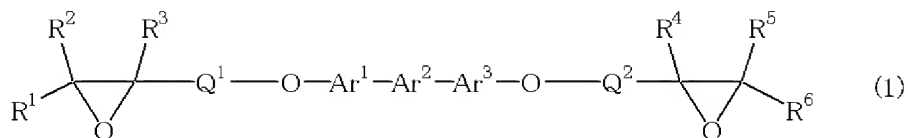
[化9]



(式中、R⁴、R⁵およびR⁶はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または炭素数1〜18のアルキル基を表わす。Q²は、炭素数1〜9の直鎖状アルキレン基を表わし、該直鎖状アルキレン基を構成するメチレン基は、炭素数1〜18のアルキル基で置換されていてもよく、また、該メチレン基の間に-O-または-N(R⁷)-が挿入されていてもよい。ここで、R⁷は、水素原子もしくは炭素数1〜18のアルキル基を表わす。X²はハロゲン原子を表わす。)

で示される化合物とを塩基の存在下に反応させることを特徴とする式(1)

[化10]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Q^1 および Q^2 はそれぞれ上記と同一の意味を表わす。)

で示されるエポキシ化合物の製造方法。

- [5] 請求項1〜3のいずれか1項に記載のエポキシ化合物と硬化剤とを含んでなることを特徴とするエポキシ組成物。
- [6] 硬化剤が、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、1, 5-ジアミノナフタレンまたはp-フェニレンジアミンである請求項5に記載のエポキシ組成物。
- [7] 請求項5または6に記載のエポキシ組成物を硬化せしめてなることを特徴とするエポキシ樹脂硬化物。
- [8] 請求項5または6に記載のエポキシ組成物を基材に塗布もしくは含浸せしめた後、半硬化せしめてなることを特徴とするプリプレグ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07D301/28, 303/27, C08G59/04, 59/50, C08J5/24//C08L63/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07D301/00-301/28, 303/00-303/27, C08G59/00-59/50,
08J5/00-5/24, C08L63/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-508797 A (Europäische Wirtschaftsgemeinschaft), 28 September, 1995 (28.09.95), Full text & WO 95/07308 A1 & LU 88405 A & EP 667876 A1 & US 5569727 A	1-3, 5, 7 4, 6, 8
Y	JP 8-277247 A (Merck Patent GmbH.), 22 October, 1996 (22.10.96), Claims; examples & GB 2299333 A & US 5750051 A	1-8
Y	JP 9-118673 A (Cornell Research Foundation, Inc.), 06 May, 1997 (06.05.97), Full text & US 5811504 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
04 March, 2005 (04.03.05)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019186

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-258638 A (Merck Patent GmbH.), 09 October, 1995 (09.10.95), Full text & DE 19504224 A1 & US 5560864 A	1-8
Y	WATSON, M.J. et al., A phenomenological approach to the inversion of the helical twist sense in the chiral nematic phase.J.Mater.Chem., 1998, 8(9), pages 1963 to 1969, particularly, Introduction, Experimental, Conclusions	1-8
Y	JP 7-15620 A (Mitsubishi Electric Corp.), 20 June, 1995 (20.06.95), Full text (Family: none)	5-8
Y	JP 7-316526 A (Gould Electronics Inc.), 05 December, 1995 (05.12.95), Full text & EP 676435 A1 & US 5525433 A & US 5629098 A & CN 1115329 A	5-8
P, X	JP 2005-29788 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 February, 2005 (03.02.05), & WO 2004/113327 A1	1-8

Concerning claims 1-8

As to the compounds represented by the general formula (1) set forth in claim 1, it is disclosed that Q^1 and Q^2 are each alkylene of 1 to 9 carbon atoms and oxygen or substituted amino may be inserted between methylene groups constituting the alkylene.

Owing to this disclosure, however, Q^1 and Q^2 include remarkably many groups, so that a group of compounds represented by the general formula (1) does not have such a common chemical structure that a person skilled in the art can grasp the group of compounds as one organized inventive concept. Thus, the group of compounds is unclear. Further, only compounds wherein Q^1 and Q^2 are each methylene are specifically produced in the description. Such being the case, it can not be said that the description and the claim disclose the inventions of these claims in a manner sufficiently clear and complete for the inventions to be carried out by a person skilled in the art. Further, the inventions of the claims are unclear, so that it cannot be said that the inventions are fully supported by the description (PCT Articles 5 and 6).

Since the present invention is thus inadequately disclosed, in this international search report, prior art search has been made only in the rational scope judged from the disclosure of the description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D301/28, 303/27, C08G59/04, 59/50, C08J5/24 // C08L63/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D301/00-301/28, 303/00-303/27, C08G59/00-59/50, C08J5/00-5/24, C08L63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CAplus (STN), REGISTRY (STN), WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-508797 A (オイルペースト用インクジェット用インク) 1995.09.28, 全文参照, & WO 95/07308 A1 & LU 88405 A & EP 667876 A1	1-3, 5, 7
Y	& US 5569727 A	4, 6, 8
Y	JP 8-277247 A (メルクパテントゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 1996.10.22, 請求の範囲, 実施例, & GB 2299333 A & US 5750051 A	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.03.2005

国際調査報告の発送日

22.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

荒木 英 則

4C

9736

電話番号 03-3581-1101 内線 3450

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-118673 A(コーネル・リサーチ・ファンデーション・インコーポレイテッド) 1997. 05. 06, 全文参照, & US 5811504 A	1-8
Y	JP 7-258638 A(メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 1995. 10. 09, 全文参照, & DE 19504224 A1 & US 5560864 A	1-8
Y	WATSON, M. J., <i>et al.</i> , A phenomenological approach to the inversion of the helical twist sense in the chiral nematic phase. J. Mater. Chem., 1998, 8(9), pp.1963-1969, 特にIntroduction, Experimental, Conclusions	1-8
Y	JP 7-156020 A(三菱電機株式会社) 1995. 06. 20, 全文参照 (ファミリーなし)	5-8
Y	JP 7-316526 A(クールツ エレクトロニクス インコーポレイテッド) 1995. 12. 05, 全文参照, & EP 676435 A1 & US 5525433 A & US 5629098 A & CN 1115329 A	5-8
P X	JP 2005-29788 A(住友化学株式会社) 2005. 02. 03, & WO 2004/113327 A1	1-8

請求の範囲 1－8 について

請求の範囲 1 に記載の式 (1) で表される化合物において、置換基 Q^1 及び Q^2 は炭素数 1－9 のアルキレン基であるとされるところ、該アルキレン基を構成するメチレン基の間に酸素原子又は置換アミノ基が挿入されることを許容するよう記載されている。

しかしながら、かかる記載によつては置換基 Q^1 及び Q^2 に該当するものが著しく多数のものとなり、式 (1) により表される化合物群は当業者がまとまりのある一の発明概念として把握し得る程度に共通した化学構造を有さず、不明確なものである。また、明細書の記載をみても、具体的に製造されているのはわずかに置換基 Q^1 及び Q^2 がともにメチレン基である場合のみである。してみれば、かかる明細書及び請求の範囲の記載によつては、これらの請求の範囲に係る発明を当業者が実施することができる程度に明確かつ十分に開示されたものとはいえず、また、これらの請求の範囲に係る発明が不明確なものであり、明細書により十分に裏付けられたものともいえない (PCT 5 条及び 6 条)。

そして、本願はこのように発明が十分に開示されていないものであるから、国際調査報告の作成に際しては、明細書の記載から見て合理的な範囲のみを先行技術調査の対象とした。